

10/018732  
PCT/JP00/04000

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

19.06.00

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

4  
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月20日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第264727号

出願人  
Applicant(s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

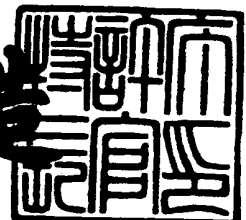
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057476

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1999W0002

【提出日】 平成11年 9月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D02G 1/02

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

    【氏名】 梶山 宏史

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

    【氏名】 上田 秀夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000000952

    【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

    【代表者】 帆足 隆

    【電話番号】 03-5446-3575

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010205

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 仮燃糸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を主たる原料とする仮燃糸を製造するに際して、複屈折 ( $\Delta n$ ) が  $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$  で引張強度  $S$  (g/d) と破断伸度  $E$  (%) が下式の範囲にあるポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸温度  $110^\circ\text{C}$  以上、延伸倍率  $1.3 \sim 1.8$  で延伸同時仮燃加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

$$17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$$

【請求項2】 ポリ乳酸が、モノマー量 0.5 重量% 以下である請求項1記載のポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

【請求項3】 ポリ乳酸が、L体 が 95% 以上のものである請求項1乃至2いずれかに記載のポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

【請求項4】 ポリ乳酸が、直鎖状のものである請求項1乃至3いずれかに記載のポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

【請求項5】 ポリ乳酸が、相対粘度が 2.7 ~ 3.9 のものである請求項1乃至4いずれかに記載のポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

【請求項6】 ポリ乳酸が、スズの含有量が 3.0 ppm 以下のものである請求項1乃至5いずれかに記載のポリ乳酸仮燃糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

現在最も広く利用されているマルチフィラメント繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6ナイロン、66ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0003】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて実用性という点では問題が多い。

【0005】

従来ポリ乳酸系生分解性繊維は、3000m/分以下の低速で紡糸した後、延伸工程を行うコンベンショナル法で繊維を製造する方法が採用されている。例えば、特開平7-216646号公報や、特開平7-133569号公報では、1000m/分以下で紡出した未延伸ポリ乳酸繊維を巻き取り、延伸工程にて配向繊維を得る方法が提案されている。

【0006】

しかし、ポリ乳酸仮燃糸については、従来の（非生分解性）合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する物性・操業性の繊維を得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特定の物性のポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸・仮燃工程を検討する事によって、強度、伸度等の物性値がポリエステル、ナイロン仮燃糸並みの物性を有する生分解性仮燃糸の製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決する為の手段】

即ち本発明は、ポリ乳酸を原料とする仮燃糸を製造するに際して、複屈折（ $\Delta n$ ）が  $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$  で引張強度  $S$  (g/d) と破断伸度  $E$  (%) が下式の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を延伸温度  $110^\circ\text{C}$  以上、延伸倍率  $1.3 \sim 1.8$  で延伸同時仮燃加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮燃糸の製造方法である。

$$1.7 \leq S \times \sqrt{E} \leq 2.3$$

【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明には、複屈折 $\Delta n$ の値と、破断伸度 $E$ 、引張強度 $S$ が特定の関係にある未延伸糸を用いる。このような特定の物性の未延伸糸を得るためには、原料となるポリ乳酸の組成を吟味する事が好ましい。

【0010】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものである。

【0011】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する事が好ましい。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち、直鎖状のポリ乳酸を用いると引張強度が強い繊維が得られる為に好ましい。

【0012】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0013】

また、L体の比率が95%以上のものであることが好ましく、さらに好ましくはL体が98%以上である。L体の比率が95%以上のものは紡糸・延伸工程で配向結晶が進みやすく、得られる繊維の物性が向上する。特に引張強度が改善され、沸収値も低く抑えられるので好ましい。

【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中の $S_n$ の含有量が30ppm以下が好

ましく、さらに好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、大量のSnが存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。30ppm以下の含有量では、このような現象が見られなくなる。

【0015】

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下が好ましく、更に好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下が好ましい。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量はポリ乳酸の耐熱性と相関関係があり、0.5重量%以下だと、優れた耐熱性を示し、結果として紡糸・延伸時の糸切れが少なくなる。

【0017】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0018】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度( $\eta_{rel}$ )が2.7~3.9が好ましい。相対粘度はポリマーの耐熱性と関係が深く、この範囲であると耐熱性に優れるので好ましい。

【0019】

マルチフィラメントの相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、ポリマーに対しての粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸仮燃工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

【0020】

一般に仮燃糸の引張強度は  $2.8 \text{ g/d}$  以上必要である。 $2.8 \text{ g/d}$  以下では仮燃後の加工時に仮燃糸が切れてしまい、実際には使用する事ができない。

【0021】

又、仮燃糸に必要とされる伸縮復元率は一般に  $10\%$  以上である。この値を下回るものは嵩高性が悪く、仮燃糸としてのメリットがない。

【0022】

又、仮燃糸の沸水収縮率は一般に  $12\%$  以下が好ましい。 $12\%$  以下では、織り・編み後の熱セット時に寸法安定性が良い。

【0023】

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明の仮燃糸は、複屈折 ( $\Delta n$ ) が  $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$  で引張強度  $S (\text{g/d})$  と破断伸度  $E (\%)$  が下式の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を用いる必要がある。

$$1.7 \leq S \times \sqrt{E} \leq 2.3$$

【0024】

ポリ乳酸繊維は他の合成繊維に比べて耐熱性に劣るため、複屈折 ( $\Delta n$ ) が  $2.0 \times 10^{-3}$  未満で、 $S \times \sqrt{E}$  が  $1.7$  未満のポリ乳酸未延伸糸では延伸仮燃工程でフィラメントが融着し、加工が不安定となる。一方複屈折 ( $\Delta n$ )  $3.5 \times 10^{-3}$  以上で、 $S \times \sqrt{E}$  が  $2.3$  を超えるポリ乳酸高配向未延伸糸では高い配向性を有するため物性を有する糸が得られない。

【0025】

本発明では、延伸同時仮燃加工時のヒーター温度は  $110^\circ\text{C}$  以上であることが必要である。 $110^\circ\text{C}$  未満では十分な物性を持った仮燃糸を得る事ができない。

【0026】

延伸同時仮燃加工時の延伸倍率は  $1.3 \sim 1.8$  倍であることが必要である。 $1.3$  倍未満では十分な物性を得る事ができず、 $1.8$  倍を超えると糸切れが発生し実質生産する事はできない。

【0027】

本発明で使用する仮燃機は、ベルトタイプ、ピンタイプ、フリクションタイプ

のどの仮燃機でも使用可能である。

【0028】

尚、上記の物性を損なわない範囲で、他のポリマーを併用することができるが、生分解性の仮燃糸を製造する場合には、生分解性を有するポリマー原料を用いる事が好ましい。

【0029】

【発明の効果】

本発明の仮燃方法を用いてポリ乳酸仮燃糸を作れば、優れた嵩高性を持ち、実用上十分な物性を持った生分解性仮燃糸を得る事ができる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0031】

<モノマー量>

試料を10mg/mLの濃度になるようクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行いMw、Mnを測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【0032】

<相対粘度 $\eta_{rel}$ >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるよう溶解し、20℃でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0033】

<紡糸時粘度低下率>

紡糸ノズルから出てきたマルチフィラメントの相対粘度( $\eta_{rel}$ )を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。



紡糸時粘度低下率 (%) = { (ポリマー相対粘度 - フィラメントの相対粘度) / ポリマー相対粘度 } × 100

【0034】

<S<sub>n</sub>含有量>

0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

【0035】

<強伸度の測定>

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/分で引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

【0036】

<伸縮復元率>

試料に表示織度の1/10gの初期荷重を与え、かせ長40cm巻き数10回の小かせを作製し、これに表示織度の1/10×20gの重荷重をかけて、温度20±2℃の水中に3分間浸漬し、かせ長(a)を測定し、次いで重荷重を取り除いて2分間放置した後再びかせ長(b)を測定し、次式により算出した。

伸縮復元率 (%) = (a - b) / a × 100

【0037】

<沸水収縮率>

枠周100cmの検尺機を用い初期荷重(1/10g)をかけ巻数10回の小認を作りデニール当たり1/10×20gの荷重をかけ水中(常温)にて8分後の長さを測定する。(L<sub>0</sub>)

次に水中より取り出し、8の字状にして2つに折り重ね、さらに8の字状にして沸騰水中で80分間浸漬し、その後再び水中(常温)にてデニール当たり1/10×20gの荷重をかけ8分後の長さを測定(L<sub>1</sub>)し、次式より算出した。

沸水収縮率 (%) = (L<sub>0</sub> - L<sub>1</sub>) / L<sub>0</sub> × 100

【0038】

<毛羽>

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2段階の基準(O、×)で評

価した。

○：毛羽の発生がない

×：毛羽の発生が見られる

【0039】

〔ポリマーの重合〕

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0040】

実施例1～4、比較例1～10

各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で溶融し、直径0.3mmの口金から紡出し、紡糸速度3800m/分で巻き取った後、延伸同時仮燃加工を行い、75d/24fの仮燃糸を作製した。

延伸同時仮燃機は村田機械製の33Hマッハクリンパーを使用した。

【0041】

表1、3の実施例データに示したように、本発明の条件により製造したものは素晴らしい物性を有していた。一方、比較例1～7に示したように、未延伸糸の $\Delta n$ 、S、Eが本発明の範囲外のものは十分な物性の仮燃糸が得られなかった。

【0042】

又、比較例8～10に示したように、延伸・仮燃加工の条件が本発明の範囲外であっても十分な物性の仮燃り糸が得られなかった。

【0043】

【表 1】

		比 較 例			実 施 例	
No		1	2	3	1	2
Sn含有量 (ppm)		18	19	62	26	17
ポリマー 相対粘度 ( $\eta_{rel}$ )		2.92	3.02	2.94	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)		3.46	0.98	0.24	0.26	0.25
分岐構造		無し	無し	無し	無し	無し
L体(%)		99.0	98.5	98.7	98.7	98.6
紡糸温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)		20.3	10.0	17.6	5.0	3.6
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	1.76	2.12	2.00	2.35	2.40
	破断伸度 (%)	62.3	60.3	61.7	61.6	59.6
	$\Delta n$	0.016	0.018	0.018	0.024	0.028
	$S/\sqrt{E}$	15.7	16.5	15.7	18.4	18.5
	毛羽	×	×	×	○	○
仮 撚 糸	延伸仮撚倍率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒタ温度( $^{\circ}\text{C}$ )	130	130	130	130	130
	引張強度 (g/d)	2.00	2.30	2.31	3.02	3.04
	沸水収縮率 (%)	10.6	11.2	10.8	9.8	9.8
	伸縮復元率 (%)	10.2	11.5	11.8	13.6	14.1
	毛羽	×	×	×	○	○

【0044】

【表2】

No	比較例									
	4	5	6	7	8	9	10			
Sn含有量 (ppm)	19	18	20	16.0	16.0	16.0	16.0			
ポリマー 相対粘度 ( $\eta_{rel}$ )	3.04	2.58	4.02	3.04	3.03	3.03	3.03			
モノマー量 (重量%)	0.26	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26			
分岐構造	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し			
Li体(%)	99.0	98.7	99.0	94.7	98.9	98.9	98.9			
紡糸温度 (°C)	230	230	245	230	230	230	230			
紡糸粘度 低下率(%)	6.0	8.0	15.0	5.0	4.0	4.0	4.0			
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	2.15	2.00	2.13	2.13	2.56	2.56			
	破断伸度 (%)	59.0	60.0	61.0	58.0	59.7	59.7			
	$\Delta n$	0.019	0.016	0.019	0.017	0.017	0.017			
	S/E	16.5	15.4	16.6	16.5	19.7	19.7			
	毛羽	○	×	×	○	○	○			
	延伸反燃倍率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5			
反 燃 糸	ヒタ温度(°C)	130	130	130	130	130	105			
	引張強度 (g/d)	2.34	2.17	2.22	2.54	2.60	2.58			
	沸水収縮率 (%)	10.6	9.8	9.8	20.4	9.8	13.6			
	伸縮復元率 (%)	10.6	13.0	13.4	14.4	12.4	8.4			
	毛羽	○	×	×	○	○	○			

【0045】

【表 3】

		実 施 例	
No		3	4
Sn含有量 (ppm)		16	15
ポリマー 相対粘度 ( $\eta_{rel}$ )		3.05	2.94
モノマー量 (重量%)		0.15	0.13
分岐構造		有り	有り
L体(%)		99.0	98.7
紡糸温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		230	230
紡糸粘度 低下率(%)		5.2	5.0
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	2.54	2.60
	破断伸度 (%)	58.9	60.0
	$\Delta n$	0.025	0.024
	$S/\sqrt{E}$	19.5	20.1
	毛羽	○	○
延伸仮撚倍率		1.5	1.5
ヒタ-温度( $^{\circ}\text{C}$ )		130	130
仮 撚 糸	引張強度 (g/d)	3.05	2.98
	沸水収縮率 (%)	10.6	10.8
	伸縮復元率 (%)	15.6	14.6
	毛羽	○	○

【書類名】要約書

【要約】

【課題】ポリ乳酸仮撚糸の製造方法を提供する。

【解決手段】ポリ乳酸を原料とする仮撚糸を製造するに際して、複屈折 ( $\Delta n$ ) が  $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$  で引張強度  $S$  (g/d) と破断伸度  $E$  (%) が特定の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を延伸温度  $110^\circ\text{C}$  以上、延伸倍率  $1.3 \sim 1.8$  で延伸同時仮撚加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000952]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
氏 名 鐘紡株式会社



1  
2  
3  
4

1  
2  
3  
4